

PC-8285

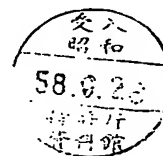
①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 31 48 448 A 1

②1 Aktenzeichen: P 31 48 448.4
②2 Anmeldetag: 8. 12. 81
④3 Offenlegungstag: 28. 7. 83



⑤1 Int. Cl. 3:
C 07 C 69/013
C 07 C 13/28
C 07 C 43/18
C 07 C 23/44
C 07 C 121/46
C 09 K 3/34
G 09 F 9/35

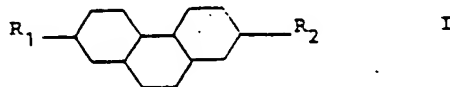
DE 31 48 448 A 1

⑦1 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Sucrow, Wolfgang, Prof. Dr., 4790 Paderborn, DE;
Murawski, Hans-Rüdiger, Dr., 6800 Mannheim, DE;
Minas, Hermann, Prof. Dr.; Stegemeyer, Horst, Prof.
Dr., 4790 Paderborn, DE

⑤4 »Perhydrophenanthrenderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, diese enthaltende flüssigkristalline Dielektrika und elektrooptisches Anzeigeelement«

Die Erfindung betrifft Perhydrophenanthrenderivate der Formel I



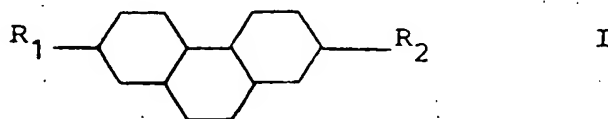
worin R₁ Alkyl mit 1–10 C-Atomen und R₂ Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 1–10 C-Atomen, H, Br, Cl oder CN bedeuten. Die Verbindungen der Formel I haben eine außerordentlich niedrige optische Anisotropie und sind wertvolle Komponenten für flüssigkristalline Dielektrika. (31 48 448)

DE 31 48 448 A 1

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
D a r m s t a d t.

Patentansprüche:

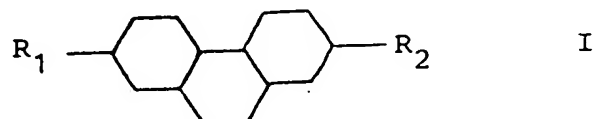
1. Perhydrophenanthrenderivate der Formel I



worin R_1 Alkyl mit 1 - 10 C-Atomen und
 R_2 Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit
1 - 10 C-Atomen, H, Br, Cl oder CN
bedeuten.

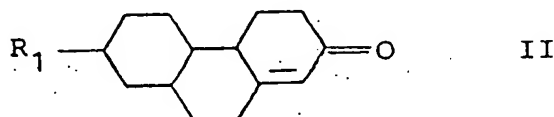
2. Perhydrophenanthrenderivate der Formel I nach
Anspruch 1, worin R_2 Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl-
oxy bedeutet und R_1 und R_2 zusammen 4 - 14 C-Atome
enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung der Pernhydrophenanthren- derivate der Formel I

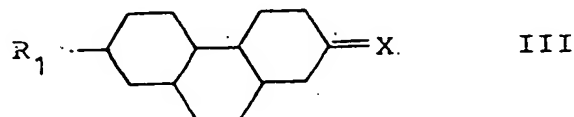


worin R_1 Alkyl mit 1 - 10 C-Atomen und
 R_2 Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit
 1 - 10 C-Atomen, H, Br, Cl oder CN
 bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man
 ein Keton der Formel II



zu einer Verbindung der Formel III.



worin $X = O$ oder (H,OH) bedeutet

(gegebenenfalls stufenweise) reduziert und
 III ($X = O$) durch Umsetzung mit einer Verbindung
 der Formel R'_2-M , worin R'_2 Alkyl mit 1 - 10
 C-Atomen, M Li oder $MgHal$ und Hal Chlor, Brom
 oder Jod bedeutet, Hydrolyse, Wasserabspaltung

und Hydrierung in eine Verbindung der Formel I, worin R_2 Alkyl mit 1 - 10 C-Atomen bedeutet, überführt, oder III ($X = H, OH$) durch Wasserabspaltung und Hydrierung in eine Verbindung der Formel I, in der R_2 H bedeutet, überführt, oder III ($X = H, OH$) durch Veretherung bzw. Veresterung in eine Verbindung der Formel I, in der R_2 Alkoxy bzw. Alkanoyloxy mit 1 - 10 C-Atomen bedeutet, überführt, oder III ($X = H, OH$) durch Umsetzung mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel für Hydroxyverbindungen in eine Verbindung der Formel I überführt, in der R_2 Cl bzw. Br bedeutet, und gegebenenfalls eine solche Verbindung oder einen Sulfonsäureester einer Verbindung der Formel III ($X = H, OH$) durch Umsetzung mit einem Metallcyanid in eine Verbindung der Formel I umwandelt, in der R_2 CN bedeutet.

4. Verwendung eines Perhydrophenanthrenderivats der Formel I nach Anspruch 1 als Komponente eines flüssigkristallinen Dielektrikums.
5. Flüssigkristallines Dielektrikum für elektrooptische Anzeigeelemente, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Perhydrophenanthrenderivat der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
6. Elektrooptisches Anzeigeelement auf der Basis einer Flüssigkristallzelle, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallzelle ein flüssigkristallines Dielektrikum nach Anspruch 5 enthält.

Perhydrophenanthrenderivate, Verfahren
zu ihrer Herstellung, diese enthaltende
flüssigkristalline Dielektrika und
elektrooptisches Anzeigeelement

5 Für elektrooptische Anzeigeelemente werden in großem
Umfang die Eigenschaften flüssigkristalliner Materialien
ausgenutzt, ihre optischen Eigenschaften wie Lichtab-
sorption, Lichtstreuung, Doppelbrechung, Reflexionsver-
mögen oder Farbe unter dem Einfluß elektrischer Felder
10 signifikant zu verändern. Die Funktion derartiger An-
zeigeelemente beruht dabei beispielsweise auf den Phäno-
menen der dynamischen Streuung, der Deformation auf-
gerichteter Phasen, dem Schadt-Helfrich-Effekt in der
verdrillten Zelle oder dem cholesterisch-nematischen
15 Phasenübergang.

Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektro-
nischen Bauelementen werden flüssigkristalline Dielek-
trika benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen
genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemi-
20 sche Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und
physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infra-
roten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elek-
trische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von tech-
nisch verwendbaren flüssigkristallinen Dielektrika eine
25 flüssigkristalline Mesophase im Temperaturbereich von
mindestens 0°C bis $+50^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von -10°C bis 60°C ,
und eine möglichst niedrige Viskosität bei Raumtempe-
ratur, die vorzugsweise nicht mehr als $50 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
betragen soll, gefordert. Schließlich dürfen sie im

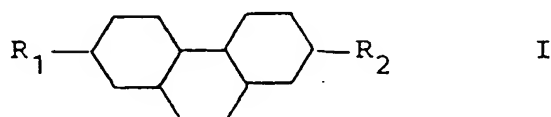
Bereich des sichtbaren Lichtes keine Eigenabsorption aufweisen, d. h. sie müssen farblos sein.

Es ist bereits eine Anzahl von flüssigkristallinen Verbindungen bekannt, die den an Dielektrika für elektronische Bauelemente gestellten Stabilitätsanforderungen genügen und auch farblos sind. Es sind jedoch bisher keine Einzelverbindungen bekannt geworden, die allen Anforderungen hinsichtlich des Temperaturbereichs der flüssigkristallinen Mesophase, der dielektrischen Anisotropie, der optischen Anisotropie, der Viskosität, des spezifischen Widerstands und des Verlaufs der elektrooptischen Kennlinie genügen.

Deshalb werden Gemische eingesetzt, deren Zusammensetzung den jeweils gestellten Anforderungen angepaßt wird. Zur Variation der Eigenschaften der Gemische benötigt man möglichst viele unterschiedliche Substanzen, möglichst aus verschiedenen Substanzklassen, um genügend Spielraum für die Veränderung der Eigenschaften der Substanzgemische zu haben. Deshalb wird ständig nach neuen Flüssigkristallen mit vorteilhaften Eigenschaften gesucht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssigkristalline Dielektrika herzustellen, die eine nematische Phase im geforderten Temperaturbereich aufweisen und in Flüssigkristallzellen bei Raumtemperatur ausreichend kurze Schaltzeiten ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß die Perhydrophenanthren-
derivate der Formel I



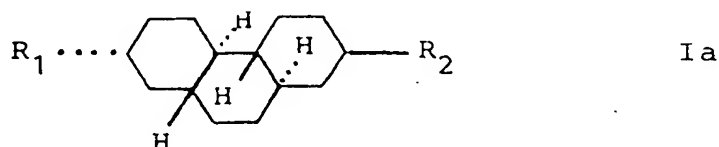
5 worin R_1 Alkyl mit 1 - 10 C-Atomen und
 R_2 Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 1 - 10
 C-Atomen, H, Er, Cl oder CN

bedeuten,
wertvolle Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika
sind. Insbesondere haben sie günstig liegende Klär-
10 punkte im Temperaturbereich zwischen etwa 50 und 120°,
dabei verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte und eine
außerordentlich niedrige optische Anisotropie im Be-
reich von etwa 0,02 bis 0,06. Sie sind daher besonders
gut als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika
15 für elektrooptische Anzeigeelemente nach der deutschen
Patentanmeldung 30 22 818 geeignet, weiterhin aber
auch zur Verbesserung des Kontrastes in Guest-Host-
Flüssigkristall-Anzeigeelementen. Ferner weisen sie eine
negative diamagnetische Suszeptibilitätsanisotropie auf,
20 die sie zur Verwendung in elektrooptischen Modulatoren
nach der EP-PS 1745 geeignet macht.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Perhydrophen-
anthrenderivate der Formel I und ihre Verwendung als
Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika. Gegenstand
25 der Erfindung sind weiterhin flüssigkristalline Dielek-
trika mit einem Gehalt an mindestens einem Perhydrophen-
anthrenderivat der Formel I sowie elektrooptische An-
zeigeelemente auf der Basis einer Flüssigkristallzelle,
die ein derartiges flüssigkristallines Dielektrikum
30 enthalten.

Die Verbindungen der Formel I besitzen mehrere Asymmetriezentren. Sie können daher bei ihrer Herstellung als Racemate oder, falls optisch aktive Ausgangsstoffe verwendet werden, auch in optisch aktiver Form erhalten werden. Falls Gemische von Racematen anfallen, können daraus die einzelnen Racemate, beispielsweise durch Umkristallisieren der Racemate selbst oder ihrer diastereomeren Derivate aus inerten Lösungsmitteln, in reiner Form isoliert werden.

- 10 Die Synthese wird jedoch vorzugsweise so geführt, daß überwiegend oder ausschließlich die bevorzugten Racemate der Konfiguration Ia gebildet werden:



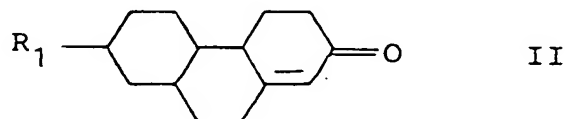
- 15 worin beide Substituenten R_1 und R_2 equatorial stehen.

Erhaltene Racemate können, falls erwünscht, nach an sich bekannten Methoden mechanisch oder chemisch in ihre optischen Antipoden getrennt werden.

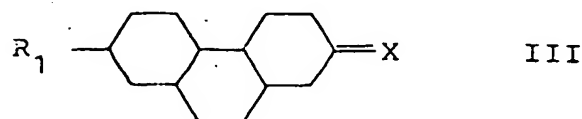
- 20 In den Verbindungen der Formel I ist R_1 eine Alkylgruppe mit 1 - 10 C-Atomen, also Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Prinzipiell können dabei die 3 und mehr C-Atome enthaltenden Gruppen geradkettig oder verzweigt sein; wenn eine Alkylgruppe R_1 verzweigt ist, enthält sie
- 25 jedoch in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Dabei sind unter den verzweigten Alkylgruppen diejenigen bevorzugt, in denen sich an einer längeren

Kohlenstoffkette in 2- oder 3-Stellung eine Methyl- oder Ethylgruppe befindet, also beispielsweise 2- oder 3-Methylbutyl, 2- oder 3-Methylpentyl oder 2- oder 3-Ethylhexyl. Sofern in den Verbindungen der Formel I auch der Rest R_2 eine Kohlenstoffkette enthält, also Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy bedeutet, enthält gewöhnlich nur höchstens einer dieser beiden Reste eine einmal verzweigte Kohlenstoffkette. Wenn R_2 Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy bedeutet, können R_1 und R_2 zusammen 2 bis 20 C-Atome enthalten. Dabei sind jedoch die Perhydrophenanthrenderivate der Formel I bevorzugt, in denen R_1 und R_2 zusammen 3 - 16, vorzugsweise 4 - 14 C-Atome enthalten. In den Verbindungen der Formel I, worin R_2 Wasserstoff, Br, Cl oder CN bedeutet, enthält R_1 vorzugsweise mindestens 2, insbesondere aber 3 oder mehr C-Atome.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Perhydrophenanthrenderivate der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Keton der Formel II



zu einer Verbindung der Formel III



25 worin $X = O$ oder (H, OH) bedeutet

(gegebenenfalls stufenweise) reduziert und
 III ($X = O$) durch Umsetzung mit einer Verbindung
 der Formel R'_2-M , worin R'_2 Alkyl mit 1 - 10
 C-Atomen, M Li oder $MgHal$ und Hal Chlor, Brom
 5 oder Jod bedeutet, Hydrolyse, Wasserabspaltung
 und Hydrierung in eine Verbindung der Formel I,
 worin R_2 Alkyl mit 1 - 10 C-Atomen bedeutet, überführt,
 oder III ($X = H, OH$) durch Wasserabspaltung und Hydrierung
 in eine Verbindung der Formel I, in der R_2 H bedeutet,
 10 überführt, oder III ($X = H, OH$) durch Veretherung bzw.
 Veresterung in eine Verbindung der Formel I, in der
 R_2 Alkoxy bzw. Alkanoyloxy mit 1 - 10 C-Atomen bedeutet,
 überführt, oder III ($X = H, OH$) durch Umsetzung mit
 einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel für
 15 Hydroxyverbindungen in eine Verbindung der Formel I
 überführt, in der R_2 Cl bzw. Br bedeutet, und ge-
 gebenenfalls eine solche Verbindung oder einen Sul-
 fonsäureester einer Verbindung der Formel III ($X =$
 H, OH) durch Umsetzung mit einem Metallcyanid in eine
 20 Verbindung der Formel I umwandelt, in der R_2 CN be-
 deutet.

Die Verbindungen der Formel I werden im übrigen
 nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie
 in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie
 25 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-
 Thieme-Verlag, Stuttgart; Organic Reactions, John
 Wiley & Sons, Inc., New York) beschrieben sind, und
 zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die ge-
 nannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Da-
 30 bei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht
 näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

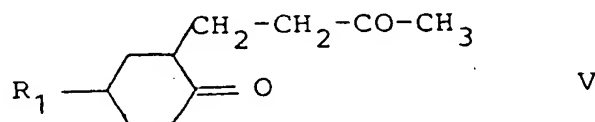
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

- 5 Die Ausgangsstoffe der Formeln II und III sind neu. Sie können beispielsweise wie folgt erhalten werden:

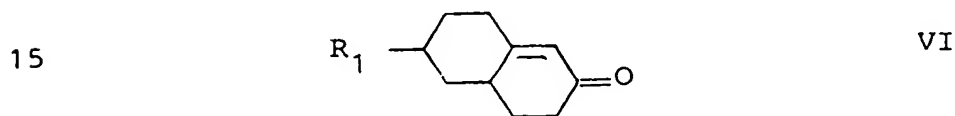
Zunächst wird ein Cyclohexanon der Formel IV



- 10 in Gegenwart einer Base, z.B. Morpholin, mit Methylvinylketon zum Diketon der Formel V

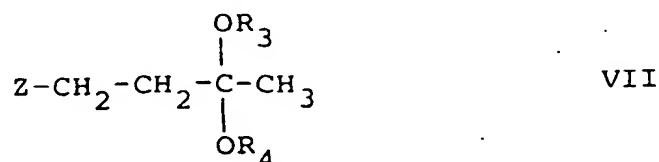


kondensiert. Dieses wird anschließend in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids, z.B. NaOH, zum Oktahydronaphthalinderivat der Formel VI



15 cyclisiert.

- An VI wird in Gegenwart einer starken Base in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, zum Beispiel Dimethylsulfoxidnatrium in Dimethylsulfoxid, ein Methyl-
20 ethylketonderivat der Formel VII

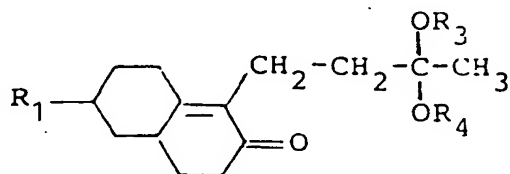


addiert.

In der Formel VII bedeuten Z Chlor oder Brom und R_3 und R_4 Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen oder auch zusammen Alkylen mit 2 - 4 C-Atomen.

In der dabei erhaltenen Verbindung der Formel VIII
 5 wird zunächst die Doppelbindung durch eine Birch-Reduktion selektiv reduziert und dann das Reduktionsprodukt nach Abspaltung der Schutzgruppe durch Behandlung mit einem Alkalimetallhydroxid in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel zum Keton II cyclisiert.

10



VIII

Die Reduktion des ungesättigten Ketons II zum gesättigten Keton III ($X = O$) oder zum Alkohol III ($X = H, OH$) gelingt bevorzugt nach Art einer Birch-Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak. Das gesättigte Keton III ($X = O$) kann durch Umsetzung mit
 15 einer Organometallverbindung der Formel R'_2-M vorzugsweise in einem Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, sowie nachfolgende Hydrolyse, Wasserabspaltung durch Säurebehandlung, zum Beispiel mit
 20 p-Toluolsulfonsäure, und anschließende Hydrierung in eine Verbindung der Formel I, in der R_2 Alkyl bedeutet, übergeführt werden.

Die Perhydrophenanthrenderivate der Formel I, worin R_2 H bedeutet, können erhalten werden, indem entweder das
 25 Keton III ($X = O$) einer Wolff-Kishner-Reduktion unterworfen wird, oder durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol III ($X = H, OH$) in Gegenwart einer Säure, gefolgt

von Hydrierung der entstandenen ungesättigten Verbindung. Verbindungen der Formel I, worin R_2 eine Alkoxygruppe ist, können aus dem Alkohol III ($X = H, OH$) durch Veretherung hergestellt werden, z.B.

5 durch Umsetzung mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart einer Base. Durch Veresterung mit einer Carbonsäure R''_2-COOH , worin R''_2 eine Alkylgruppe mit 1 - 9 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder einem reaktionsfähigen Derivat einer solchen Carbonsäure, zum Beispiel einem Carbonsäurechlorid oder Carbonsäurean-

10 hydrid, können aus dem Alkohol III ($X = H, OH$) die Perhydrophenanthrenderivate der Formel I hergestellt werden, in denen R_2 eine Alkanoyloxygruppe bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I, in denen R_2 Cl oder

15 Br bedeutet, sind aus dem Alkohol III ($X = H, OH$) durch Behandlung mit einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel, zum Beispiel Thionylchlorid oder -bromid, erhältlich.

Die Herstellung der Perhydrophenanthrenderivate der

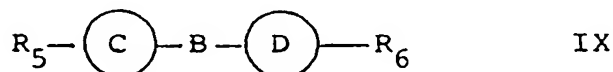
20 Formel I, worin R_2 CN bedeutet, kann durch Umsetzung der Chlor- oder Bromverbindungen mit einem Cyanid, z.B. Kaliumcyanid oder Silbercyanid erfolgen. Anstelle der Chlor- oder Bromverbindungen I ($R_2 = Cl, Br$) können auch reaktionsfähige Ester des Alkohols III

25 ($X = H, OH$), z.B. das Tosylat, verwendet werden.

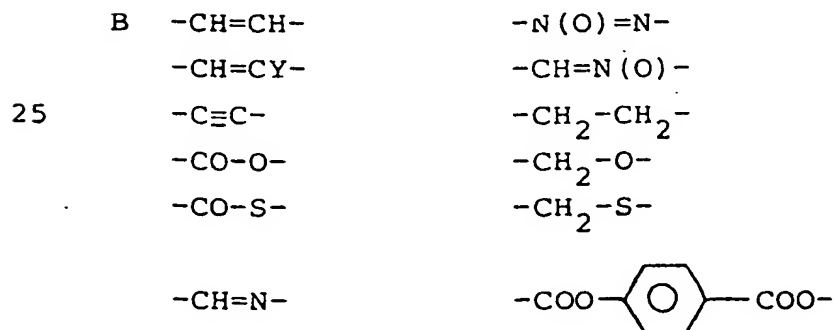
Die erfindungsgemäßen Dielektrika bestehen aus 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Komponenten, darunter mindestens einem Perhydrophenanthrenderivat der Formel I. Die anderen Bestandteile werden ausgewählt

30 aus den nematischen oder nematogenen Substanzen aus

den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, ggf. halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Dielektrika in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel IX charakterisieren,



15 worin C und D je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 20 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R₅ und R₆ Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch -CN, -NC, -NO₂, -CF₃, F, Cl oder Br bedeuten. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R₅ und R₆ voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Dielektrika enthalten in der Regel mindestens 30, vorzugsweise 50 - 99, insbesondere 60 - 98 Gewichtsteile der Verbindungen der Formel I und IX. Hiervon entfallen bevorzugt mindestens 5 Gewichtsteile, meist auch 10 - 40 Gewichtsteile auf eine oder mehrere Verbindungen der Formel I. Jedoch werden von der Erfindung auch solche flüssigkristallinen Dielektrika umfaßt, denen beispielsweise zu Dotierungszwecken nur weniger als 5 Gewichtsteile, zum Beispiel 0,1 bis 3 Gewichtsteile einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I zugesetzt worden sind. Andererseits können die Verbindungen der Formel I bis zu 60 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen Dielektrika ausmachen. Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung 10 bis 30 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dielektrika erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponente gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur

Wenn dabei eine Temperatur oberhalb des Klärpunkts des Hauptbestandteils gewählt wird, kann die Vollständigkeit des Lösevorgangs besonders leicht beobachtet werden.

- 5 Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann
- 10 bekannt und sind in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können dichroitische Farbstoffe oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität, der Leitfähigkeit und/oder der Orientierung der nematischen
- 15 Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind zum Beispiel in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
- 20 ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen bedeuten F. den Schmelzpunkt und K. den Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius; Siedetemperaturen sind mit Kp. bezeichnet. Wenn nichts anderes angegeben ist, bedeuten Angaben von Teilen oder Prozent
 - 25 Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: Man gibt, falls erforderlich, Wasser hinzu, extrahiert mit Ether, trennt ab, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, filtriert, dampft ein und reinigt gegebenenfalls durch Säulenchromatographie (in Klammern angegeben: Sorptions- und Elutionsmittel).

In den nachstehenden Beispielen wird 4a β , 4b α , 8a β , 10a α -Perhydrophenanthren kurz als "Perhydrophenanthren" bezeichnet.

Herstellungsbeispiele:

5 Beispiel 1

Eine Lösung von 2,9 g 7 α -Hexylperhydrophenanthren-2 β -ol (F. 126°; erhältlich durch Reaktion von 4-Hexylcyclohexanon mit Morpholin zu 4-n-Hexyl-1-morpholino-1-cyclohexen (Kp. 143°/0,01 Torr), Umsetzung mit Methylvinylketon zu 4-Hexyl-2-(3-oxobutyl)-cyclohexanon (Kp. 158°/0,01 Torr), Cyclisierung zu 6 α -Hexyl-4a β -2,3,4,4a,5,6,7,8-oktahydronaphthalin-2-on (Kp. 136 - 140°/1,5 Torr), Umsetzung mit 1-Brom-3,3-ethylendioxybutan zu 1-(3,3-Ethylendioxybutyl)-6 α -hexyl-4a β -2,3,4,4a,5,6,7,8-oktahydronaphthalin-2-on, Reduktion mit Li/NH₃ zu 1 α -(3,3-Ethylendioxybutyl)-6 α -hexyl-4a β , 8a α -dekahydronaphthalin-2-on, Ketalspaltung und Cyclisierung zu 7 α -Hexyl-4a β , 4b α , 8a β -dodekahydrophenanthren-2-on (F. 77°), Birch-Reduktion zu 7 α -Hexyl-perhydrophenanthren-2-on (F. 49°) und weitere Birch-Reduktion nach Zusatz von Methanol) und 0,3 g p-Toluolsulfonsäure in 30 ml Toluol wird 2 Std. am Wasserabscheider gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert über Al₂O₃ und dampft ein. Der Rückstand wird in 30 ml THF an 0,5 g 5%igem Pd-C bei 60° und 6 bar bis zum Stillstand hydriert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen erhält man 7 α -Hexyl-perhydrophenanthren.

Beispiele 2 bis 10

Analog Beispiel 1 erhält man aus den entsprechenden 4-R₁-cyclohexanon^{en} über die entsprechenden 7 α -R₁-perhydrophenanthren-2-one und 7 α -R₁-perhydrophenanthren-2-ole:

2. 7 α -Methyl-perhydrophenanthren.
3. 7 α -Ethyl-perhydrophenanthren.
4. 7 α -Propyl-perhydrophenanthren.
5. 7 α -Butyl-perhydrophenanthren.
- 10 6. 7 α -Pentyl-perhydrophenanthren.
7. 7 α -Heptyl-perhydrophenanthren.
8. 7 α -Octyl-perhydrophenanthren.
9. 7 α -Nonyl-perhydrophenanthren.
10. 7 α -Decyl-perhydrophenanthren.

Beispiel 11

Zu einer aus 85 g Hexylbromid und 13 g Magnesium in 400 ml Ether bereiteten Grignard-Lösung tropft man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 145 g 7 α -Hexyl-perhydrophenanthren-2-on in 200 ml Ether. Nach einstündigem Kochen gießt man auf verdünnte Salzsäure/Eis, extrahiert mehrfach mit Ether, wäscht die Extrakte neutral, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Das erhaltene rohe Gemisch aus 2 α ,7 α -Dihexyl-perhydrophenanthren-2 β -ol und 2 β ,7 α -Dihexyl-perhydrophenanthren-2 α -ol wird in 400 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 g p-Toluolsulfonsäure kocht man 3 Std. am Wasserabscheider, läßt abkühlen, filtriert über Al₂O₃ und dampft ein. Das erhaltene rohe Gemisch von 2,7 α -Dihexyl-dodekahydrophenanthrenen wird in 1 l Tetrahydrofuran mit 50 g 5%igem Pd-C bei 60° und 6 bar bis zum Stillstand hydriert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen erhält man ein Gemisch aus 2 α ,7 α -und 2 β ,7 α -Dihexyl-perhydrophenanthren, das durch HPLC getrennt werden kann.

Beispiele 12 bis 20

Analog Beispiel 11 erhält man aus den entsprechenden 7α -R₁-perhydrophenanthren-2-onen:

12. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dimethyl-perhydrophenanthren.
- 5 13. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Diethyl-perhydrophenanthren.
14. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dipropyl-perhydrophenanthren.
15. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dibutyl-perhydrophenanthren.
16. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dipentyl-perhydrophenanthren.
17. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Diheptyl-perhydrophenanthren.
- 10 18. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dioctyl-perhydrophenanthren.
19. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Dinonyl-perhydrophenanthren.
20. $2\alpha, 7\alpha$ - und $2\beta, 7\alpha$ -Didecyl-perhydrophenanthren.

Beispiel 21

- 15 Zu einer Lösung von 150 mg 7α -Hexyl-perhydrophenanthren-2 β -ol in 25 ml THF gibt man 30 mg 55%ige NaH-Dispersion zu und rührt eine Stunde unter N₂. Dann wird eine Lösung von 100 mg n-Brompentan in 5 ml THF zugefügt und über Nacht unter Rühren gekocht.
- 20 Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Salze abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel 60; Petrolether : Ether = 95 : 5). Man erhält 7α -Hexyl-2 β -pentyloxy-perhydrophenanthren, F. 55°, K. 64° (aus Methanol).

Beispiele 22 bis 50

- 25 Analog Beispiel 21 erhält man durch Veretherung:

22. 7α -Ethyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
23. 2 β -Butyloxy- 7α -ethyl-perhydrophenanthren.

24. 7 α -Ethyl-2 β -pentyloxy-perhydrophenanthren.
25. 7 α -Ethyl-2 β -hexyloxy-perhydrophenanthren.
26. 7 α -Ethyl-2 β -heptyloxy-perhydrophenanthren.
27. 7 α -Propyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
5 28. 2 β -Butyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
29. 2 β -Pentyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
30. 2 β -Hexyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
31. 2 β -Heptyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
32. 7 α -Butyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
10 33. 7 α -Butyl-2 β -butyloxy-perhydrophenanthren.
34. 7 α -Butyl-2 β -pentyloxy-perhydrophenanthren.
35. 7 α -Butyl-2 β -hexyloxy-perhydrophenanthren.
36. 7 α -Butyl-2 β -heptyloxy-perhydrophenanthren.
37. 7 α -Pentyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
15 38. 2 β -Butyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
39. 7 α -Pentyl-2 β -pentyloxy-perhydrophenanthren.
40. 2 β -Hexyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
41. 2 β -Heptyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
42. 7 α -Hexyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
20 43. 2 β -Butyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren.
44. 7 α -Hexyl-2 β -hexyloxy-perhydrophenanthren.
45. 7 α -Hexyl-2 β -heptyloxy-perhydrophenanthren.
46. 7 α -Heptyl-2 β -propyloxy-perhydrophenanthren.
47. 2 β -Butyloxy-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
25 48. 7 α -Heptyl-2 β -pentyloxy-perhydrophenanthren.
49. 2 β -Hexyloxy-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
50. 7 α -Heptyl-2 β -heptyloxy-perhydrophenanthren.

Beispiel 51

- Man tropft zu einer Lösung von 60 mg 7 α -Hexyl-perhydro-
30 phenanthren-2 β -ol in 2 ml Pyridin ca. 50 mg Hexanoyl-
chlorid und rührt über Nacht. Danach wird auf Eis ge-

gossen. Nach üblicher Aufarbeitung (Kieselgel;
Petrolether : CH_2Cl_2 : Ether = 5,0 : 3,5 : 1,5)
erhält man 2 β -Hexanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 57°, K. 76° (aus Ethanol).

5 Beispiele 52 bis 103

Analog Beispiel 51 erhält man aus den entsprechenden
Alkoholen mit den entsprechenden Säurechloriden:

52. 2 β -Acetoxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
53. 2 β -Acetoxy-7 α -butyl-perhydrophenanthren.
10 54. 2 β -Acetoxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
55. 2 β -Acetoxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 74°, K. 65° (monotrop).
56. 2 β -Acetoxy-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
57. 2 β -Propionyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
15 58. 7 α -Butyl-2 β -propionyloxy-perhydrophenanthren.
59. 7 α -Pentyl-2 β -propionyloxy-perhydrophenanthren.
60. 7 α -Hexyl-2 β -propionyloxy-perhydrophenanthren,
F. 73°, K. 85°.
61. 7 α -Heptyl-2 β -propionyloxy-perhydrophenanthren.
20 62. 2 β -Butyryloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
63. 7 α -Butyl-2 β -butyryloxy-perhydrophenanthren.
64. 2 β -Butyryloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
65. 2 β -Butyryloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 53°, K. 82°.
25 66. 2 β -Butyryloxy-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
67. 2 β -Pentanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
68. 7 α -Butyl-2 β -pentanoyloxy-perhydrophenanthren.
69. 2 β -Pentanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
30 70. 7 α -Hexyl-2 β -pentanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 57°, K. 76°.

71. 7 α -Heptyl-2 β -pentanoyloxy-perhydrophenanthren.
72. 2 β -Hexanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
73. 7 α -Butyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 68°, K. 60° (monotrop).
5 74. 2 β -Hexanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren,
F. 70°, K. 78°.
75. 7 α -Heptyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 66°, K. 80°,
76. 2 β -Hexanoyloxy-7 α -octyl-perhydrophenanthren,
10 F. 57°, K. 79°.
77. 2 β -Hexanoyloxy-7 α -nonyl-perhydrophenanthren.
78. 7 α -Decyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 65°, K. 78°.
79. 2 β -Heptanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
15 80. 7 α -Butyl-2 β -heptanoyloxy-perhydrophenanthren.
81. 2 β -Heptanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
82. 2 β -Heptanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 59°, K. 73°.
83. 2 β -Heptanoyloxy-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
20 84. 2 β -Octanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
85. 7 α -Butyl-2 β -octanoyloxy-perhydrophenanthren.
86. 2 β -Octanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
87. 7 α -Hexyl-2 β -octanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 69°, K. 68° (monotrop).
25 88. 7 α -Heptyl-2 β -octanoyloxy-perhydrophenanthren.
89. 2 β -Octanoyloxy-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
90. 2 β -Nonanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
91. 7 α -Butyl-2 β -nonanoyloxy-perhydrophenanthren.
92. 2 β -Nonanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
30 93. 7 α -Hexyl-2 β -nonanoyloxy-perhydrophenanthren,
F. 68°, K. 72°.
94. 7 α -Heptyl-2 β -nonanoyloxy-perhydrophenanthren.
95. 2 β -Nonanoyloxy-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
96. 2 β -Decanoyloxy-7 α -propyl-perhydrophenanthren.

97. 7 α -Butyl-2 β -decanoyloxy-perhydrophenanthren.
98. 2 β -Decanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
99. 2 β -Decanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 70 $^{\circ}$, K. 72 $^{\circ}$.
5 100. 2 β -Decanoyloxy-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
101. 2 β -Decanoyloxy-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
102. 2 β -Decanoyloxy-7 α -nonyl-perhydrophenanthren.
103. 2 β -Decanoyloxy-7 α -decyl-perhydrophenanthren.

Beispiel 104

- 10 Zu einer Lösung von 1,19 g N-Bromsuccinimid in 5 ml THF
tropft man unter Stickstoff eine Lösung von 1,74 g
Triphenylphosphin in 5 ml THF. Dazu wird eine Lösung
von 7 α -Hexyl-perhydrophenanthren-2 α -ol (erhältlich aus
7 α -Hexylperhydrophenanthren-2-on und Kalium-tris-sek.-
15 butylborhydrid in THF) in 5 ml THF gegeben. Es wird
4 Std. gekocht, danach über Nacht bei 20 $^{\circ}$ nachgerührt
und wie üblich aufgearbeitet. (Kieselgel 60; n-Hexan).
Man erhält 2 β -Brom-7 α -hexyl-perhydrophenanthren,
F. 92 $^{\circ}$ (aus Aceton).

20 Beispiele 105 bis 123

Analog Beispiel 104 erhält man aus den entsprechenden
Alkoholen mit N-Chlorsuccinimid oder N-Bromsuccinimid:

105. 2 β -Chlor-7 α -methyl-perhydrophenanthren.
106. 2 β -Chlor-7 α -ethyl-perhydrophenanthren.
25 107. 2 β -Chlor-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
108. 7 α -Butyl-2 β -chlor-perhydrophenanthren.
109. 2 β -Chlor-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
110. 2 β -Chlor-7 α -hexyl-perhydrophenanthren.

111. 2 β -Chlor-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
112. 2 β -Chlor-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
113. 2 β -Chlor-7 α -nonyl-perhydrophenanthren.
114. 2 β -Chlor-7 α -decyl-perhydrophenanthren.
- 5 115. 2 β -Brom-7 α -methyl-perhydrophenanthren.
116. 2 β -Brom-7 α -ethyl-perhydrophenanthren.
117. 2 β -Brom-7 α -propyl-perhydrophenanthren.
118. 2 β -Brom-7 α -butyl-perhydrophenanthren.
119. 2 β -Brom-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
- 10 120. 2 β -Brom-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
121. 2 β -Brom-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
122. 2 β -Brom-7 α -nonyl-perhydrophenanthren.
123. 2 β -Brom-7 α -decyl-perhydrophenanthren.

Beispiel 124

- 15 Eine Lösung von 410 mg 7 α -Hexyl-2 β -p-toluolsulfonyloxy-perhydrophenanthren (F. 71 $^{\circ}$) und 724 mg Natriumcyanid in 50 ml N-Methylpyrrolidon wird 20 Stunden bei 90 $^{\circ}$ gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und arbeitet wie üblich auf (Kieselgel 60; Petrolether :
 20 Ether = 95 : 5). Man erhält 2 β -Cyan-7 α -hexyl-perhydrophenanthren, F. 89 $^{\circ}$, K. 91 $^{\circ}$.

Beispiele 125 bis 134

Analog Beispiel 124 erhält man aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden oder p-Toluolsulfonaten mit NaCN:

- 25 125. 2 β -Cyan-7 α -methyl-perhydrophenanthren.
126. 2 β -Cyan-7 α -ethyl-perhydrophenanthren.
127. 2 β -Cyan-7 α -propyl-perhydrophenanthren.

128. 7 α -Butyl-2 β -cyan-perhydrophenanthren.
129. 2 β -Cyan-7 α -pentyl-perhydrophenanthren.
130. 2 β -Cyan-7 α -nexyl-perhydrophenanthren.
131. 2 β -Cyan-7 α -heptyl-perhydrophenanthren.
- 5 132. 2 β -Cyan-7 α -octyl-perhydrophenanthren.
133. 2 β -Cyan-7 α -nonyl-perhydrophenanthren.
134. 2 β -Cyan-7 α -decyl-perhydrophenanthren.

Die folgenden Beispiele betreffen Gemische von Verbindungen der Formel I untereinander oder mit anderen flüssig-kristallinen Substanzen, die erfindungsgemäß als Dielektrika verwendet werden können.

Beispiel A

Ein Gemisch aus

- 18 % 7 α -Butyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
 - 15 17 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren
 - 23 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren.
 - 20 % 7 α -Heptyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
 - 22 % 7 α -Decyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
- zeigt folgende Daten: F. 5°, K. 75°, Viscosität 41 mm². sec⁻¹ bei 20°, dielektrische Anisotropie -0,5, optische Anisotropie +0,05.

Beispiel B

Ein Gemisch aus

- 10 % 7 α -Butyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
- 25 10 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren
- 13 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -nexyl-perhydrophenanthren
- 11 % 7 α -Heptyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
- 25 % trans,trans-4-Ethylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril

- 4 % trans,trans-4-Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril
- 23 % trans,trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril
- 5 4 % trans,trans-4-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril

zeigt folgende Daten: F. -20° , K. 68° , Viscosität $56 \text{ mm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ bei 20° , dielektrische Anisotropie +2,3, optische Anisotropie +0,057.

10 Beispiel C

Ein Gemisch aus

- 9 % 7 α -Butyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
- 9 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -pentyl-perhydrophenanthren
- 13 % 2 β -Hexanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren
- 15 11 % 7 α -Heptyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren
- 25 % trans,trans-4-Ethylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril
- 23 % trans,trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril
- 20 10 % trans,trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure-trans-4-propylcyclohexylester

zeigt folgende Daten: F. -5° , K. 77° , Viscosität $52 \text{ mm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, dielektrische Anisotropie +2, optische Anisotropie +0,056.

Beispiel D

Ein Gemisch aus

- | | | |
|----|------|---|
| | 18 % | 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzonitril |
| | 13 % | 2 β -Hexanoyloxy-7 α -hexyl-perhydrophenanthren |
| 5 | 11 % | 7 α -Heptyl-2 β -hexanoyloxy-perhydrophenanthren |
| | 25 % | trans,trans-4-Ethylcyclohexyl-cyclohexan-4'-
carbonitril |
| | 23 % | trans,trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-
carbonitril |
| 10 | 10 % | trans,trans-4-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-
carbonsäure-trans-4-propylcyclohexylester |

zeigt folgende Daten: F. -6° , K. 74° , Viscosität
 $47 \text{ mm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, dielektrische Anisotropie +3,8,
optische Anisotropie +0,07.